

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-124212

(43)Date of publication of application : 17.05.1989

(51)Int.Cl.

H01G 9/04

(21)Application number : 62-282742

(71)Applicant : NICHICON CORP
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 09.11.1987

(72)Inventor : MOCHIZUKI TAKASHI
TAKENOIRI KAZUO
SEKIGUCHI SHOICHI
ENDO MICHIO
SUKAI TETSUYA

(54) ALUMINUM ALLOY ELECTRODE FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the capacitance of an electrolytic capacitor by finely dispersing one of intermetallic compounds of aluminum and any one or more metals selected from a metal group comprising titanium, tantalum, zirconium, hafnium and niobium in aluminum, thereby increasing the etching magnification.

CONSTITUTION: As the anode of an electrolytic capacitor, an alloy of aluminum with any one or more selected from a metal group comprising titanium, tantalum, zirconium, hafnium and niobium is used, and the deposit of an intermetallic compound is finely dispersed in the aluminum. When intermetallic compound grains of an appropriate size are deposited in an aluminum alloy with a proper density, around the deposited grains, a microscopic change occurs in the concentration of another valve metal solid-dissolved in the aluminum, and accordingly, an electrode potential difference is made in the minute portions, causing corrosion to progress along the perimetries of the deposited grains. As a result, loss in weight due to dissolution of the etched parts formed in the initial stage hardly occurs, so that etching is performed with an ideal hole diameter, density and depth.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ Int. Cl.⁴
H 01 G 9/04識別記号
3 3 1庁内整理番号
7924-5E

⑬ 公開 平成1年(1989)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電解コンデンサ用アルミニウム合金電極

⑮ 特 願 昭62-282742

⑯ 出 願 昭62(1987)11月9日

⑰ 発 明 者 望 月 隆 京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目仲保利町191番地の4 上原ビル3階 ニチコン株式会社内

⑱ 発 明 者 竹 野 入 一 雄 京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目仲保利町191番地の4 上原ビル3階 ニチコン株式会社内

⑲ 発 明 者 関 口 昭 一 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

⑳ 出 願 人 ニチコン株式会社 京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目仲保利町191番地の4 上原ビル3階

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 清水 哲 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ用アルミニウム合金電極

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム中に、チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブよりなる金属群中の1員または複数員とアルミニウムとの金属間化合物の少なくとも1種類が微細分散されていることを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム合金電極。

(2) 上記アルミニウム合金中に内蔵されている上記金属間化合物の容積比率は2.0%から60%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電解コンデンサ用アルミニウム合金電極。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、電解コンデンサの陽極として用いるアルミニウム合金電極に関するものである。

〔従来の技術〕

電解コンデンサの陽極材料には、非常に薄い誘

電体酸化皮膜を電気化学的に生成することができ、いわゆるパルプメタルが用いられている。その中でも、現在のところ純度99.9%または99.99%のアルミニウムや、タンタルが広く用いられている。

このうち、アルミニウムの酸化皮膜 Al_2O_3 の比誘電率は、およそ7~10であり、例えば他のパルプメタルの酸化皮膜である Ta_2O_5 の25.2や、 TiO_2 の66.1に較べて、かなり小さい。このために、アルミニウム電解コンデンサの陽極に用いる電極箔は、その表面積の増大によつて静電容量を高めるために、機械的、電気化学的或いは化学的にかなり高倍率のエッチングを行つている。しかし、現在のところ、このエッチング倍率は100倍を超えていない。

また、陽極化成方法を工夫して静電容量を高めることも試みられている。これは、熱水処理による擬似ペーマイト皮膜と電解反応による陽極酸化皮膜との複合皮膜、ホウ酸溶液による化成皮膜とリン酸溶液による化成皮膜との複合皮膜、特殊な

前処理による皮膜と電解反応による陽極酸化皮膜との複合皮膜などである。このような複合皮膜による静電容量の増大は、通常の電解反応による皮膜の30%増以内である。

また、最近では、高純度アルミニウムに代えて、アルミニウムとチタンその他のバルブメタルとの合金箔を使用し、化成によつて $Al_2O_3 + TiO_2$ といった比誘電率が高い合金酸化物皮膜を作ることにも試みられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述の高純度アルミニウム陽極材料で、エッチング倍率を現在の2~3倍に高めることは、最早不可能である。即ち、電気化学的または化学的なエッチングを強く行つたとしても、エッチング孔は奥深く成長せず、逆に孔の入口附近のアルミニウムが溶解してエッチング部分が目減りするので、単に箔の厚味が薄くなるだけでエッチング倍率は必ずしも高まらない。また、仮に深いエッチング孔が形成されて、見掛け上のエッチング倍率が高まつたとしても、陽極化成中に酸化皮膜による目

チング上の障害を除去しようとするものである。即ち、電解コンデンサの陽極として、アルミニウムと、チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブよりなる金属群中の1員または複数員との合金を使用し、アルミニウム中に金属間化合物の析出物を微細に分散させたものである。

この析出物の粒径や分布密度は、合金の組成及び製作条件によつて調節することができる。一般的には、アルミニウム中の他のバルブメタルの含有量が増大すると、金属間化合物の析出粒の数が増大し、かつ析出粒径も大きくなる。また、合金製作時の急冷速度を速くすると、金属間化合物の析出が減少し、遅くすると析出量が増加する。冷却ロールを使用して急冷を行う場合は、ロール速度を速めて急冷速度を速くすると、ロール面での金属間化合物の析出は極めて少なく、自由面では微細な粒子が多量に析出し、ロール速度を遅くすると、ロール面にも多量の析出粒子が存在し、自由面では析出粒子の粒径が大きくなる。

このアルミニウム合金中に現われる金属間化合

物を起こし、そのエッチング倍率を活用できなくなる。そして、このような陽極材料を用いて電解コンデンサを製作しても、電解液との接触界面が減少し、箔抵抗や $\tan \delta$ やインピーダンス等が悪化して、却つて特性の低下を招来する。

また、アルミニウムと他のバルブメタルとの合金を使用する場合は、このような合金は超急冷法によつて製造される関係から完全固溶体合金に近い組織になり、固溶体合金の持つ耐食性のために、電気化学的または化学的エッチングを行つた場合に、エッチング開始点の分布が粗く、かつエッチングを高度に行なおうとすると、初期に形成されたエッチング部分が溶解して目減りし、虫食い状態になるため、エッチングの効果が十分上がらない。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明は、上述の問題点を解決して、電解コンデンサの静電容量を増大させるために、比誘電率が高い誘電体皮膜を生成するアルミニウムと他のバルブメタルとの合金を使用すると共に、エッ

物の容積比率は、2.0%以上であるときその効果が現われ始め、60%を越えると誘電体耐圧の低下を来す。この傾向は、アルミニウムに添加される他のバルブメタルの種類が変わっても同様である。

〔作用〕

上述のように、アルミニウム合金中に適当な大きさの金属間化合物粒が適当な密度で析出しているときは、その析出粒の周囲で、アルミニウムに固溶されている他のバルブメタルの濃度にミクロ的な変化が起こり、そのために微小部分で電極電位差を生じ、析出粒の周辺に沿つて腐食が進行する。その結果、初期に形成されたエッチング部分の溶解による目減りを殆ど起こすことなく、理想的な孔径、密度及び深さにエッチングを行うことが可能になる。

また、電解コンデンサの耐圧を高めるためには、厚い誘電体皮膜を作る関係から、エッチング孔の孔径を大きく選ぶことが必要になるが、このようなエッチング孔の孔径の調節も、或る程度析出する金属間化合物の粒径や密度の調節によつて達成

することができる。

このようにして、エッチング倍率を効果的に高め得ることと相まつて、比誘電率が高い酸化皮膜を生成するパルプメタルをアルミニウムに添加したことにより、電解コンデンサの容量を大幅に高めることができる。

〔実施例〕

実施例 1

アルミニウム94原子%に対しジルコニウム6原子%を添加し、母合金を作成した。これから超急冷合金を作成するに当り、銅ローラーによる単ロール法を採用し、酸化を防ぐためにアルゴンガス雰囲気を使用した。母合金は、特願昭61-27242号に示されている手法に従い、一旦融解し、高周波で加熱されているノズルを通し、アルゴンガス雰囲気中で、回転銅ローラー上に噴射させ、凝固、急冷した。噴射圧力は 0.4 Kg/cm^2 に保ち、急冷却速度は銅ローラーの回転速度によつて調節した。

ローラーの回転速度によつて急冷速度を変化させると、作成される超急冷合金の厚さも変化する

が、析出する金属間化合物粒の寸法は、急冷速度を速める程小さくなった。

作製した超急冷合金は、6%塩酸溶液で直流^{302.0V/cm²}エッチングを行つた後、ホウ酸溶液によつて20Vと60Vの化成を行い、静電容量及び皮膜耐圧を測定した。なお、皮膜耐圧は、上記化成液中で 0.1 mA/cm^2 の通電を行い、電圧上昇曲線の1分後の電圧を皮膜耐圧とした。

それらの結果を、第1表及び第2表に示す。

第1表 20V化成皮膜特性

ロール周速度 m/sec	析出粒子 平均粒径 μm	静電容量 $\mu\text{F/cm}^2$	皮膜耐圧 V	CV積 $\mu\text{F}\cdot\text{V/cm}^2$
8.5	3.2	12.3	21.0	258
12.0	2.7	15.7	21.5	338
16.3	2.1	18.8	21.0	398
20.0	1.9	21.9	22.0	481
23.5	1.3	24.5	21.3	522
25.8	0.9	23.8	20.7	493

第2表 60V化成皮膜特性

ロール周速度 m/sec	析出粒子 平均粒径 μm	静電容量 $\mu\text{F/cm}^2$	皮膜耐圧 V	CV積 $\mu\text{F}\cdot\text{V/cm}^2$
8.5	3.2	2.7	66.0	180
12.0	2.7	3.5	66.5	233
16.3	2.1	4.6	66.0	304
20.0	1.9	5.2	65.5	341
23.5	1.3	4.2	65.5	275
25.8	0.9	3.3	66.3	219

第1表より、20V化成皮膜に最も適した製作時の^{ロール}周速度は、 23.5 m/sec であることが判つた。これは、その速度のときの析出粒子の粒径と分布とが、エッチングによる表面積増大効果につながり、^{ロール}周速度がそれ以上になると、化成皮膜によるエッチング孔の目詰りや、エッチング部分の目詰りの影響が現われることによる。

一方、第2表からは、60V化成皮膜に最適の^{ロール}周速度は、 20.0 m/sec であり、20V化成膜の場合よりも遅いことが判つた。これは、60V化成皮

膜の方が20V化成皮膜より厚いため、20V化成時には目詰りしなくても、60V化成時に目詰りするエッチング孔が存在するためである。

実施例 2

アルミニウム中に、チタンをそれぞれ0.2原子%、0.5原子%、3.0原子%、10原子%、15原子%及び20原子%含有させた母合金を作り、実施例1と同じ装置により超急冷合金を作製した。噴射圧力は 0.3 Kg/cm^2 に保ち、^{ロール}周速度は箔状の製品が得られるように、 16.3 m/sec から 20.0 m/sec の間で調節した。

作製した箔は、実施例1と同手法でエッチング及び20Vと60Vの化成を行つた。それらの結果を第3表及び第4表に示す。

第3表 20V化成皮膜特性

Ti濃度 原子%	析出粒子 容積比率 %	静電容量 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	皮膜耐圧 V	CV積 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^2$
0.2	0.8	10.3	22.5	232
0.5	2.0	22.5	23.0	518
3.0	12.0	24.2	22.8	552
10	40.0	32.7	23.0	752
15	60.0	30.9	22.8	705
20	80.0	23.5	16.5	388

第4表 60V化成皮膜特性

Ti濃度 原子%	析出粒子 容積比率 %	静電容量 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	皮膜耐圧 V	CV積 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^2$
0.2	0.8	2.2	66.5	146
0.5	2.0	3.8	66.8	254
3.0	12.0	4.0	65.7	263
10	40.0	5.2	64.5	335
15	60.0	5.6	63.7	357
20	80.0	5.3	41.3	219

グ倍率が低下する一方で、チタン酸化物の増加による比誘電率の増大が、このエッチング倍率の減少に追従できなくなるためである。

従つて、コンデンサの質を示すCV積は、チタンの添加量が0.5～15原子%のときが優れた値を示し、このときの金属間化合物が占める容積比は2.0～60%になる。

実施例3

アルミニウムに、チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブをそれぞれ2原子%添加した試料を実施例2と同じ製法で製造し、これらと99.99%アルミニウム箔とを、6%塩酸溶液中で直流エッチングを施し、中性リン酸アンモニウム溶液により20V化成を行つた。その結果を第5表に示す。

第3表及び第4表より、チタンの添加量が0.5原子%以上になると静電容量が急増し始めるが、作製した超急冷合金を観察すると、金属間化合物 Al_3Ti の析出相が明確に現われ始めるのも0.5原子%からであつて、その挙動は対応している。チタンの添加量を更に増加すると、静電容量も増加し、10～15%のときに最大になる。これは、チタンの添加量が0.5原子%以上になると、金属間化合物の析出相が現われ、その析出粒の周囲でエッチングが順調に進行し、これによる電極表面積の増大が静電容量の増加につながるからである。

しかし、チタンの添加量が20原子%に達すると、誘電体皮膜の耐圧が著るしく低下する。これは、チタン酸化物によるn型半導体の性質が増大し、皮膜耐圧の減少と漏れ電流の増大を誘発しているためである。

また、チタンの添加量が20原子%に達するときは、静電容量にも減少の傾向が認められる。これは、析出粒子の大きさ及び分布密度が増しすぎて、エッチングの成長空間が狭まり、却つてエッチン

第5表 各種合金のエッチング特性

試料	静電容量 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	皮膜耐圧 V	CV積 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^2$
$\text{Al}_{98}\text{Ti}_2$	23.0	22.5	518
$\text{Al}_{98}\text{Ta}_2$	27.5	22.0	606
$\text{Al}_{98}\text{Zr}_2$	22.7	24.2	548
$\text{Al}_{98}\text{Hf}_2$	26.3	24.0	631
$\text{Al}_{98}\text{Nb}_2$	26.1	22.0	574
99.99%Al	11.7	22.5	263

第5表に見られるように、アルミニウムと他のパルブメタルとの金属間化合物を内蔵したアルミニウム合金を高純度アルミニウムと比較すると、何れの合金の場合も、アルミニウムの2倍またはそれ以上の静電容量が得られている。これは、アルミニウム以外のパルブメタルの酸化物がアルミニウム酸化物よりも比誘電率が高いことに加え、エッチングが順調に進行して静電容量の増大に寄与し、エッチング部分の目減りが少なかったことによるものである。

【発明の効果】

以上のように、この発明においては、電極合金の製作時に組成や急冷速度を調節することにより、コンデンサの耐圧に応じた最適なエッチングを行うことを可能にし、併せてアルミニウム合金の添加成分がアルミニウムよりも比誘電率が高い誘電体皮膜を生成することによつて、電解コンデンサの容量増大に大きく寄与することができる。

特許出願人 ニチコン株式会社
同 新日本製鐵株式会社
代理人 清水 哲 ほか2名

第1頁の続き

⑫発明者	遠藤	道雄	神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社 第1技術研究所内
⑬発明者	須貝	哲也	神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社 第1技術研究所内